

# Citation5

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-198762

(P2000-198762A)

(43) 公開日 平成12年7月18日 (2000.7.18)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 7 C 69/618		C 0 7 C 69/618	
A 6 1 K 7/44		A 6 1 K 7/44	
C 0 7 C 67/343		C 0 7 C 67/343	
253/30		253/30	
255/41		255/41	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平11-350423	(71) 出願人	590001212 ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャ フト ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハー フェン カールーボッシューストラーセ 38
(22) 出願日	平成11年12月9日 (1999.12.9)	(72) 発明者	トルステン ハーベック ドイツ連邦共和国 メッケンハイム イン デア エルケルター 8
(31) 優先権主張番号	1 9 8 5 7 1 2 7 . 5	(74) 代理人	100061815 弁理士 矢野 敏雄 (外3名)
(32) 優先日	平成10年12月11日 (1998.12.11)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (D E)		

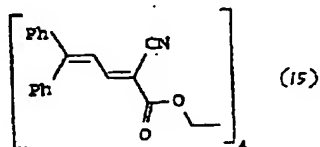
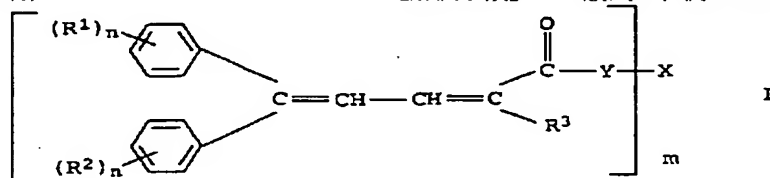
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オリゴマー状ジアリールブタジエン

(57) 【要約】

(修正有)

【解決手段】 一般式 I、例えば式 1 5

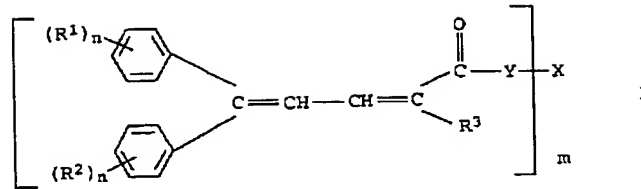


のオリゴマー状 4, 4-ジアリールブタジエンカルボン酸エステルならびに 4, 4-ジアリールブタジエンカルボン酸アミド。

【効果】 UV-A 領域で高い吸光性、光安定性、低い固有色、油あるいは水に対して可溶性を有する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】 式I



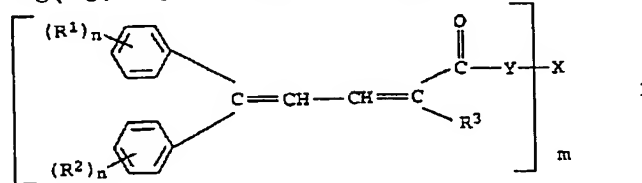
〔式中、 $R^1$  および  $R^2$  は、たがいに独立して水素、脂肪族、脂環式、芳香族、芳香脂肪族または複素環式基またはカルボキシラート基、スルホナート基またはアンモニウム基から成る群から選ばれている水溶性を与える置換基を表し、 $R^3$  は、脂肪族、脂環式、芳香族、芳香脂肪族または複素環式基またはカルボニル基、スルホニル基またはホスホニル基を介して結合している基またはカルボン酸エステル基またはシアノ基を表し、 $Y$  は、基— $O$ —または

## 【化2】



〔式中、 $R^4$  は水素、脂肪族、脂環式、芳香族、芳香脂肪族または複素環式基〕を表し、かつ  $m$  は、値 2 ~ 10、 $n$  は、値 1 ~ 3 および  $X$  は、ヒドロキシル基 2 ~ 10 個を有するポリオールのもつ基を表す〕のオリゴマー状 4、4-ジアリールブタジエンカルボン酸エステルならびに 4、4-ジアリールブタジエンカルボン酸アミド。

【請求項2】 変項が、互いに独立して下記： $R^1$  および  $R^2$  は、水素、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル、 $C_2 \sim C_{10}$ -アルケニル、 $C_3 \sim C_{10}$ -シクロアルキル、 $C_3 \sim C_{10}$ -シクロアルケニル、 $C_1 \sim C_{12}$ -アルコキシ、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルコキシカルボニル、 $C_1 \sim C_{12}$ -アルキルアミノ、 $C_1 \sim C_{12}$ -ジアルキルアミノ、アリール、ヘテロアリール、これらは場合により置換されており、カルボキシラート基、スルホナート基またはアンモニウム基から成る群から選ばれている水溶性を与える置換基、 $R^3$  は、水素、 $COOR^5$ 、 $COR^5$ 、 $CONR^5$ 、 $R^5$ 、 $CN$ 、 $O=S(-R^5)=O$ 、 $O=S(-OR^5)=O$ 、 $R^7$ 、 $O=P(-OR^8)=O$ 、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキ



〔式中、 $R^1$  および  $R^2$  は、たがいに独立して水素、脂肪族、脂環式、芳香族、芳香脂肪族または複素環式基またはカルボキシラート基、スルホナート基またはアンモニウム基から成る群から選ばれている水溶性を与える置換基を表し、 $R^3$  は、脂肪族、脂環式、芳香族、芳香脂

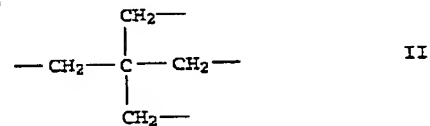
## 【化1】

肪族、 $C_2 \sim C_{10}$ -アルケニル、 $C_3 \sim C_{10}$ -シクロアルキル、 $C_7 \sim C_{10}$ -ビシクロアルキル、 $C_3 \sim C_{10}$ -シクロアルケニル、 $C_7 \sim C_{10}$ -ビシクロアルケニル、アリール、ヘテロアリール、これらは場合により置換されており、 $R^4 \sim R^8$  は、水素、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル、 $C_2 \sim C_{10}$ -アルケニル、 $C_3 \sim C_{10}$ -シクロアルキル、 $C_7 \sim C_{10}$ -ビシクロアルキル、 $C_3 \sim C_{10}$ -シクロアルケニル、 $C_7 \sim C_{10}$ -ビシクロアルケニル、アリール、ヘテロアリール、いずれも場合により置換されている、を表し、その際、変項  $R^5 \sim R^8$  は、たがいに、それぞれこれらが結合している原子と一緒に 5 員環または 6 員環を形成できる、請求項1記載の式Iのオリゴマー状 4、4-ジアリールブタジエンカルボン酸エステルまたは 4、4-ジアリールブタジエンカルボン酸アミド。

【請求項3】  $X$  が、エチレン基を表す、請求項1記載の式Iのオリゴマー状 4、4-ジアリールブタジエンカルボン酸エステルまたは 4、4-ジアリールブタジエンカルボン酸アミド。

【請求項4】  $X$  が、式II

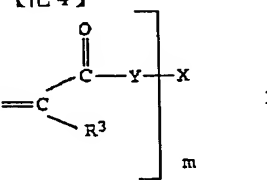
## 【化3】



のペンタエリトリールの基を表す、請求項1記載の式Iのオリゴマー状 4、4-ジアリールブタジエンカルボン酸エステルまたは 4、4-ジアリールブタジエンカルボン酸アミド。

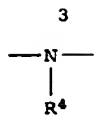
【請求項5】 式I

## 【化4】



肪族または複素環式基またはカルボニル基、スルホニル基またはホスホニル基を介して結合している基またはカルボン酸エステル基またはシアノ基を表し、 $Y$  は、基— $O$ —または

## 【化5】



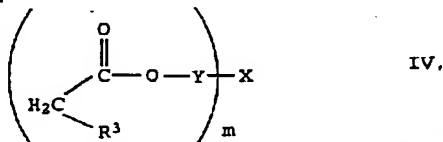
(式中、 $\text{R}^4$  は水素、脂肪族、脂環式、芳香族、芳香脂肪族または複素環式基)を表し、かつ $m$ は、値2~10、 $n$ は、値1~3および $X$ は、ヒドロキシル基2~10個を有するポリオールの $m$ 価の基を表す)の式Iのオリゴマー状4, 4-ジアリールブタジエンカルボン酸エステルまたは4, 4-ジアリールブタジエンカルボンアミドの化粧品および薬剤調剤内において、ヒト皮膚またはヒト毛髪の日光に対する保護のために、単独または

【請求項6】 光安定性UV-A-フィルターとしての請求項1記載の式Iの化合物の使用。

【請求項7】 ヒト表皮またはヒト毛髪の280~400nmの範囲のUV光に対する保護のための遮光剤を含む化粧品および薬剤調剤において、これらが、化粧品および薬剤中に適する担体中に、単独または自体が化粧品および薬剤調剤のための公知のUV範囲を吸収する化合物と一緒に、光安定性UV-フィルターとして有効な量の請求項1記載の式Iの化合物を含むことを特徴とする遮光剤。

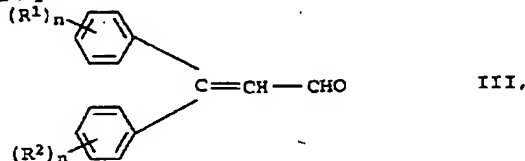
【請求項8】 式IV

【化6】



のオリゴマー状で場合により置換されている酢酸エステルを、式II

【化7】



(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $X$ 、 $Y$ 、 $m$ および $n$ は、請求項1記載のものを表す)の化合物 $m$ モルと反応させることを特徴とする、請求項1記載の式Iの化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規のオリゴマー状4, 4-ジアリールブタジエンカルボン酸エステルならびに4, 4-ジアリールブタジエンカルボンアミドおよびその遮光剤(Lichtschutzmittel)としての使用ならびにその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】化粧品および薬剤調剤中に使用される遮

4

光剤は、ヒトの皮膚に対する日光の有害な影響を妨げるか、または少なくともその作用を低下させる課題を有する。しかしその外に、これらの遮光剤は、UV(紫外)光による破壊または分解に対するその他の内容物の保護にも役立つ。整髪用配合剤においては、ケラチン繊維のUV光による損傷を低下させなければならない。

【0003】地表に達する日光は、UV-B-放射(280~320nm)およびUV-A-放射(>320nm)の部分を含み、これらは可視光の範囲に直接接続している。ヒト皮膚上への影響は、殊にはUV-B-放射による日焼けに認められる。これに応じて、工業界は、UV-B-放射を吸収し、これにより日焼けを防ぐ多数の物質を提供している。

【0004】今日、皮膚学的研究は、UV-A-放射も、例えばケラチンまたはエラスチンを破壊して全的に皮膚障害およびアレルギーを起こしうることを示している。これにより、皮膚の弾性および水分貯蔵能力が低下し、すなわち皮膚は柔軟性が低下し、しわができやすくなる。日光が強い地方における著しく高い皮膚ガン発生率は、明らかに日光、特にUV-A-放射により細胞内の遺伝情報の破壊が起きることを示している。従って、これらのすべての知見は、UV-A-領域に対する有効なフィルター物質の開発を必要としていると考えられる。

【0005】なかでもUV-A-フィルターとして役立つことができ、かつその吸収最高がそのために約320~380nmの範囲内になければならない化粧品および薬剤調剤のための遮光剤に対して高まる要求が存在する。できるだけ少ない使用量で希望する作用に達するために、このような遮光剤は追加して高い吸光率を有していなければならない。その外に、化粧品調剤のための遮光剤は、さらに多数の他の要求、例えば化粧品用油類への高い溶解度、これらを用いて製造される乳液の高い安定度、無毒性ならびに低い固有臭気および低い固有色を満たさなければならない。

【0006】遮光剤が満たさなければならない別の要求は、十分な光安定性である。しかしこれは、これまでに利用できるUV-A-吸収性遮光剤では、全くまたはわずかにしか保証されていない。

【0007】フランス特許第2440933号明細書中には、4-(1, 1-ジメチルエチル)-4'-メトキシジベンゾイルメタンがUV-A-フィルターとして記載されている。ジヴオーダン社(Firma GIVAUDAN)から商標「パルソル(PARSOL)1789」として市販されている特殊なUV-A-フィルターは、波長280~380nmを有する全UV-放射を吸収するために種々のUV-B-フィルターと組み合わせることを提案している。

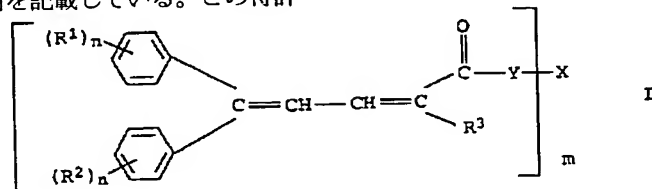
【0008】しかし、このUV-A-フィルターは、単独またはUV-B-フィルターと組み合わせ使用した場合に、長期の日光浴の間でも持続する皮膚の保護を保

証するためには、光化学的に十分には耐久性がなく、これは、全UV-放射に対する皮膚の有効な保護を達成したい場合には、定期的にかつ短い間隔での反復適用を要求することとなる。

【0009】従って、欧州特許出願公開（EP-A）第0514491号明細書によると、不十分な光安定性のUV-A-フィルターは、自体もUV-B-範囲内でフィルターとして役立つ2-シアノ-3, 3-ジフェニル-アクリル酸エステルの添加により安定化されなければならない。

【0010】さらに、欧州特許出願公開（EP-A）第0251398号明細書によると、UV-A-放射およびUV-B-放射吸収性発色団を分子内の結合枝により与えることをすでに提案している。これは、一方では化粧品調剤中におけるUV-A-フィルターおよびUV-B-フィルターの自由な組合せが不可能となり、かつ発色団の化学的結合が特定の組合せでのみ許容されるという問題点を有する。

【0011】米国特許（US）第4950467号明細書は、2, 4-ペンタジエン酸誘導体の化粧品調剤内でのUV-吸収剤としての使用を記載している。この特許



【0016】〔式中、R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> は、たがいに独立して水素、脂肪族、脂環式、芳香族、芳香脂肪族または複素環式基またはカルボキシラート基、スルホナート基またはアンモニウム基から成る群から選ばれている水溶性を与える置換基を表し、R<sup>3</sup> は、脂肪族、脂環式、芳香族、芳香脂肪族または複素環式基またはカルボニル基、スルホニル基またはホスホニル基を介して結合している基またはカルボン酸エステル基またはシアノ基を表し、Yは、基-O-または

【0017】

〔化9〕



【0018】（式中、R<sup>4</sup> は水素、脂肪族、脂環式、芳香族、芳香脂肪族または複素環式基）を表し、かつmは、値2〜10、nは、値1〜3およびXは、ヒドロキシル基2〜10個を有するポリオールのもつm個の基を表す）の新規のオリゴマー状4, 4-ジアリールブタジエンカルボン酸エステルまたは4, 4-ジアリールブタジエンカルボン酸アミドにより解決された。

【0019】殊には、変項は下記を表す。

【0020】R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> は、水素、C<sub>1</sub>〜C<sub>20</sub>-アルキル、C<sub>2</sub>〜C<sub>10</sub>-アルケニル、C<sub>3</sub>〜C<sub>10</sub>-シクロ

明細書中に有利として記載されているモノアリール置換化合物は、これが十分には光安定性でないという欠点を同様に有する。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】従って、UV-A-範囲内で高い吸光率で吸収し、光安定性であり、わずかな固有色、すなわち鋭いバンド構造を有し、かつ置換基に応じて油中および水中に可溶性である、化粧品および薬剤用途のための遮光剤を提供するという課題があった。

【0013】

【課題を解決するための手段】この課題は、1-位置を官能化しているモノマー状4, 4-ジアリールブタジエンを用いる公開されていないドイツ特許出願（DE-A）第19755649号（O. Z. 48641）により実質的に解決されているが、上記の性質の他に低い皮膚透過性を有する遮光剤を発見する課題を残しているという制約がある。

【0014】この課題は、本発明により、式I

【0015】

〔化8〕

アルキル、C<sub>3</sub>〜C<sub>10</sub>-シクロアルケニル、C<sub>1</sub>〜C<sub>12</sub>-アルコキシ、C<sub>1</sub>〜C<sub>20</sub>-アルコキシカルボニル、C<sub>1</sub>〜C<sub>12</sub>-アルキルアミノ、C<sub>1</sub>〜C<sub>12</sub>-ジアルキルアミノ、アリール、ヘテロアリール、これらは場合により置換されており、カルボキシラート基、スルホナート基またはアンモニウム基から成る群から選ばれている水溶性を与える置換基、R<sup>3</sup> は、水素、COOR<sup>5</sup>、COR<sup>5</sup>、CONR<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、CN、O=S(-R<sup>5</sup>)=O、O=S(-OR<sup>5</sup>)=O、R<sup>7</sup> O-P(-OR<sup>8</sup>)=O、C<sub>1</sub>〜C<sub>20</sub>-アルキル、C<sub>2</sub>〜C<sub>10</sub>-アルケニル、C<sub>3</sub>〜C<sub>10</sub>-シクロアルキル、C<sub>7</sub>〜C<sub>10</sub>-ビスシクロアルキル、C<sub>3</sub>〜C<sub>10</sub>-シクロアルケニル、C<sub>7</sub>〜C<sub>10</sub>-ビスシクロアルケニル、アリール、ヘテロアリール、これらは場合により置換されており、R<sup>4</sup>〜R<sup>8</sup> は、水素、C<sub>1</sub>〜C<sub>20</sub>-アルキル、C<sub>2</sub>〜C<sub>10</sub>-アルケニル、C<sub>3</sub>〜C<sub>10</sub>-シクロアルキル、C<sub>7</sub>〜C<sub>10</sub>-ビスシクロアルキル、C<sub>3</sub>〜C<sub>10</sub>-シクロアルケニル、C<sub>7</sub>〜C<sub>10</sub>-ビスシクロアルケニル、アリール、ヘテロアリール、いずれも場合により置換されており、その際、変項R<sup>5</sup>〜R<sup>8</sup> は、たがいに、それぞれこれらが結合している原子と一緒に5員環または6員環を形成できる。

【0021】アルキル基R<sup>1</sup>〜R<sup>8</sup>として、分枝状または非分枝状のC<sub>1</sub>〜C<sub>20</sub>-アルキル鎖、有利にはメチ

10

20

30

40

50

ル、エチル、*n*-プロピル、1-メチルエチル、*n*-ブチル、1-メチルプロピル、2-メチルプロピル、1, 1-ジメチルエチル、*n*-ペンチル、1-メチルブチル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、2, 2-ジメチルプロピル、1-エチルプロピル、*n*-ヘキシル、1, 1-ジメチルプロピル、1, 2-ジメチルプロピル、1-メチルペンチル、2-メチルペンチル、3-メチルペンチル、4-メチルペンチル、1, 1-ジメチルブチル、1, 2-ジメチルブチル、1, 3-ジメチルブチル、2, 2-ジメチルブチル、2, 3-ジメチルブチル、3, 3-ジメチルブチル、1-エチルブチル、2-エチルブチル、1, 1, 2-トリメチルプロピル、1, 2, 2-トリメチルプロピル、1-エチル-1-メチルプロピル、1-エチル-2-メチルプロピル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル、*n*-ノニル、*n*-デシル、*n*-ウンデシル、*n*-ドデシル、*n*-トリデシル、*n*-テトラデシル、*n*-ペンタデシル、*n*-ヘキサデシル、*n*-ヘプタデシル、*n*-オクタデシル、*n*-ノナデシルまたは*n*-エイコサデシルが挙げられる。

【0022】アルケニル基 $R^1 \sim R^8$ として、分枝状または非分枝状の $C_2 \sim C_{10}$ -アルケニル鎖、有利にはビニル、プロペニル、イソプロペニル、1-ブテニル、2-ブテニル、1-ペンテニル、2-ペンテニル、2-メチル-1-ブテニル、2-メチル-2-ブテニル、3-メチル-1-ブテニル、1-ヘキセニル、2-ヘキセニル、1-ヘプテニル、2-ヘプテニル、1-オクテニルまたは2-オクテニルが挙げられる。

【0023】シクロアルキル基として $R^1 \sim R^8$ に対して、有利には分枝状または非分枝状の $C_3 \sim C_{10}$ -シクロアルキル鎖、例えばシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、1-メチルシクロプロピル、1-エチルシクロプロピル、1-プロピルシクロプロピル、1-ブチルシクロプロピル、1-ペンチルシクロプロピル、1-メチル-1-ブチルシクロプロピル、1, 2-ジメチルシクロプロピ

メトキシ-

イソプロポキシ-

1-メチルプロポキシ-

*n*-ペントキシ-

3-メチルブトキシ-

2, 2-ジメチルプロポキシ-

1-メチル-1-エチルプロポキシ-

オクトキシ-

$R^1$  および  $R^2$  のためのアルコキシカルボニル基は、例えば上記のアルコキシ基または例えば炭素原子20個未満を有する高級アルコール、例えばイソ- $C_{15}$ -アルコールの基を含むエステルである。

【0030】 $R^1$  および  $R^2$  のためのモノアルキルアミノ基またはジアルキルアミノ基として、炭素原子1~12個を有するアルキル基、例えばメチル、*n*-プロピ

ル、1-メチル-1-エチルシクロプロピル、シクロオクチル、シクロノニルまたはシクロデシルが挙げられる。

【0024】シクロアルケニル基として $R^1 \sim R^8$ に対して、有利には分枝状または非分枝状で1個またはそれ以上の二重結合を有する $C_3 \sim C_{10}$ -シクロアルケニル鎖、例えばシクロプロベニル、シクロブテニル、シクロペンテニル、シクロペンタジエニル、シクロヘキセニル、1, 3-シクロヘキサジエニル、1, 4-シクロヘキサジエニル、シクロヘプテニル、シクロヘプタトリエニル、シクロオクテニル、1, 5-シクロオクタジエニル、シクロオクタテトラエニル、シクロノネニルまたはシクロデシルが挙げられる。

【0025】シクロアルケニル基およびシクロアルキル基は、場合により1個またはそれ以上、例えば1~3個の基、例えばハロゲン、例えばフッ素、塩素または臭素、シアノ、ニトロ、アミノ、 $C_1 \sim C_4$ -アルキルアミノ、 $C_1 \sim C_4$ -ジアルキルアミノ、ヒドロキシ、 $C_1 \sim C_4$ -アルキル、 $C_1 \sim C_4$ -アルコキシまたはその他の基を用いて置換されていてもよい、またはヘテロ原子1~3個、例えば遊離原子価が水素または $C_1 \sim C_4$ -アルキルにより飽和されていてもよい硫黄、窒素または酸素を環内に有していてもよい。

【0026】ビスシクロアルキル基またはビスシクロアルケニル基として、 $R^3 \sim R^8$ に対して、飽和または不飽和 $C_7 \sim C_{10}$ -ビスシクロ環系、殊にはビスシクロテラペン、例えばピナン誘導体、ピネン誘導体、ボルナン誘導体、ショウノウ誘導体またはアダマンタンも挙げられる。

【0027】 $R^1$  および  $R^2$  のためのアルコキシ基として、炭素原子1~12個、有利には炭素原子1~8個を有するものが該当する。

【0028】例としては下記が挙げられる。

【0029】

エトキシ-

*n*-プロポキシ-

*n*-ブトキシ-

2-メチルプロポキシ-

1, 1-ジメチルプロポキシ-

ヘキソキシ-

ヘプトキシ-

2-エチルヘキソキシ-

ル、*n*-ブチル、2-メチルプロピル、1, 1-ジメチルプロピル、ヘキシル、ヘプチル、2-エチルヘキシル、イソプロピル、1-メチルプロピル、*n*-ペンチル、3-メチルブチル、2, 2-ジメチルプロピル、1-メチル-1-エチルプロピルおよびオクチルが該当する。

【0031】アリールとして、芳香族環または環系内に

炭素原子6～18個を有する環系を考え、例えば、場合により1個またはそれ以上の基、例えばハロゲン、例えばフッ素、塩素または臭素、シアノ、ニトロ、アミノ、 $C_1 \sim C_4$ -アルキルアミノ、 $C_1 \sim C_4$ -ジアルキルアミノ、ヒドロキシ、 $C_1 \sim C_4$ -アルキル、 $C_1 \sim C_4$ -アルコキシまたはその他の基で置換されていてもよいフェニルまたはナフチルである。有利には場合により置換されているフェニル、メトキシフェニルおよびナフチルである。

【0032】ヘテロアリール基は、有利には、1個またはそれ以上のヘテロ芳香族の3～7員環を有する単環または縮合環芳香族環系である。ヘテロ原子として、1個またはそれ以上の窒素原子、硫黄原子および/または酸素原子を環または環系内に有することができる。

【0033】式Iの化合物の親水性、すなわち水溶性を可能とする $R^1$ および $R^2$ のための基は、例えばカルボキシ基およびスルホキシ基および殊には任意の生理学的に認容できるカチオンとの塩、例えばアルカリ金属塩または例えばトリアルキルアンモニウム塩、例えばトリ(ヒドロキシアルキル)-アンモニウム塩または2-メチルプロパン-1-オール-2-アンモニウム塩である。さらに、任意の生理学的に認容できるアニオンを有するアンモニウム基、殊にはアルキルアンモニウム基が該当する。

【0034】有利には、式I〔式中、 $R^1$ および $R^2$ は、互いに独立して水素、 $C_1 \sim C_{12}$ -アルキル、 $C_1 \sim C_8$ -アルコキシ、 $C_1 \sim C_{12}$ -アルキルアミノ、 $C_1 \sim C_{12}$ -ジアルキルアミノ、カルボキシラート基、スルホナート基またはアンモニウム基から成る群から選ばれている水溶性を与える置換基、 $R^3$ は、水素、 $COOR^5$ 、 $COR^5$ 、 $CONR^5R^6$ 、 $CN$ 、 $C_1 \sim C_{12}$ -アルキル、 $C_3 \sim C_6$ -シクロアルキル、 $C_7 \sim C_{10}$ -ビシクロアルキル、フェニル、ナフチル、チエニル、これらは場合により置換されており、 $R^5$ および $R^6$ は、互いに独立して水素、 $C_1 \sim C_{12}$ -アルキル、 $C_3 \sim C_6$ -シクロアルキル、 $C_7 \sim C_{10}$ -ビシクロアルキル、フェニル、ナフチル、これらは場合により置換されており、かつ $n$ は1～3を表す〕の化合物である。

【0035】 $C_1 \sim C_{12}$ -アルキル基として、 $R^1 \sim R^6$ に対して殊に有利には、メチル、エチル、 $n$ -プロピル、1-メチルエチル、 $n$ -ブチル、1-メチルプロピル、2-メチルプロピル、1, 1-ジメチルエチル、 $n$ -ペンチル、1-メチルブチル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、2, 2-ジメチルプロピル、2-エチルヘキシルが挙げられる。

【0036】シクロアルキル基として、 $R^3 \sim R^6$ に対して殊に有利には、分枝状または非分枝状シクロペンチルおよびシクロヘキシルが挙げられる。

【0037】モノアルキルアミノ基またはジアルキルアミノ基として、 $R^1$ および $R^2$ に対して殊に有利には、

メチル-、エチル-、 $n$ -プロピル-、 $n$ -ブチル-、2-メチルプロピル-、1, 1-ジメチルプロピル-、2-エチルヘキシルが該当する。

【0038】ビシクロアルキル基として、 $R^3 \sim R^6$ に対して殊に有利には、ショウノウ誘導体が挙げられる。

【0039】置換基 $R^1$ および $R^2$ は、いずれも芳香族のオルト、メタおよび/またはパラ位置に結合していることができる。二置換芳香族( $n=2$ )の場合に、 $R^1$ および $R^2$ はオルト/パラまたはメタ/パラ位置に存在することができる。有利には、 $R^1$ および $R^2$ が同じであり、かつ両方の基がパラ位置に存在している $n=1$ の式Iの化合物である。

【0040】特に殊に有利には、式I〔式中、 $R^1$ および $R^2$ は、互いに独立して水素、 $C_1 \sim C_{12}$ -アルキル、 $C_1 \sim C_8$ -アルコキシ、カルボキシラート基、スルホナート基またはアンモニウム基から成る群から選ばれている水溶性を与える置換基、 $R^3$ は、水素、 $COOR^5$ 、 $COR^5$ 、 $CONR^5R^6$ 、 $CN$ 、 $C_3 \sim C_6$ -シクロアルキルまたは $C_7 \sim C_{10}$ -ビシクロアルキルを表す〕の化合物である。

【0041】同様に有利には、式I〔式中、 $R^1$ および $R^2$ は、互いに独立して水素、 $C_1 \sim C_{12}$ -アルキル、 $C_1 \sim C_8$ -アルコキシ、カルボキシラート基、スルホナート基またはアンモニウム基から成る群から選ばれている水溶性を与える置換基、 $R^3$ は、 $COOR^5$ 、 $COR^5$ 、 $CONR^5R^6$

$R^5$ および $R^6$ は、たがいに独立して水素、 $C_1 \sim C_{12}$ -アルキル、 $C_3 \sim C_6$ -シクロアルキル、 $C_7 \sim C_{10}$ -ビシクロアルキル、フェニル、ナフチル、これらは場合により置換されており、かつ

$n=1 \sim 3$

を表す〕の化合物の使用であり、それというのも、これらの化合物は、殊に光安定性であり、かつ同時に無色であるからである。

【0042】殊に有利には、1-位置にさらに1個のシアノ基、アルキルカルボニル基またはカルボン酸エステル基を有するオリゴマー状4, 4-ジアリールジブタジエン-1-カルボン酸エステルである。

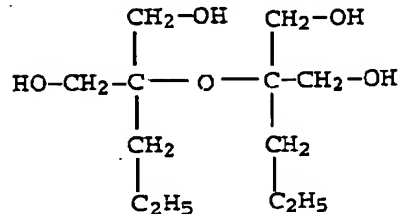
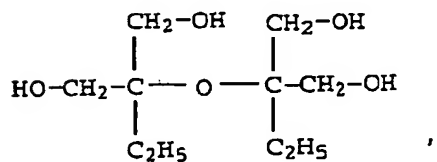
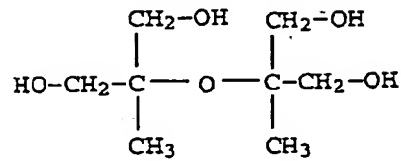
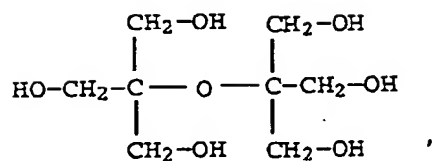
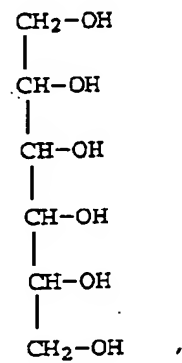
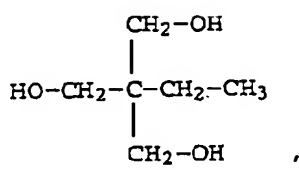
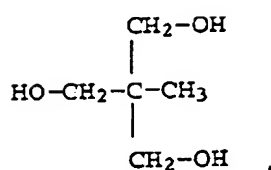
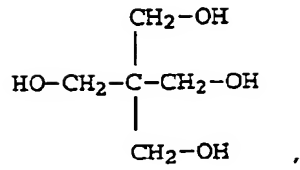
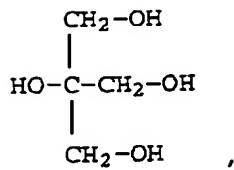
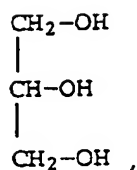
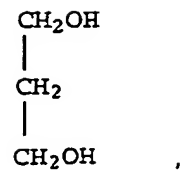
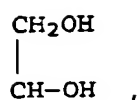
【0043】基Xは少なくとも $m$ 価の脂肪族または脂環式アルコールから誘導される。これらは通常OH基2～10個、有利には2～6個かつ殊には2～4個を有する。

【0044】これらのアルコールは、線状または分岐状であることができ、かつそのC-鎖は、1個またはそれ以上の酸素原子または硫黄原子により、イミノ基(=N-H-)または $C_1 \sim C_4$ -アルキルイミノ基により中断されていてもよい。

【0045】基Xは、有利には下記の公知のポリオールから誘導される。

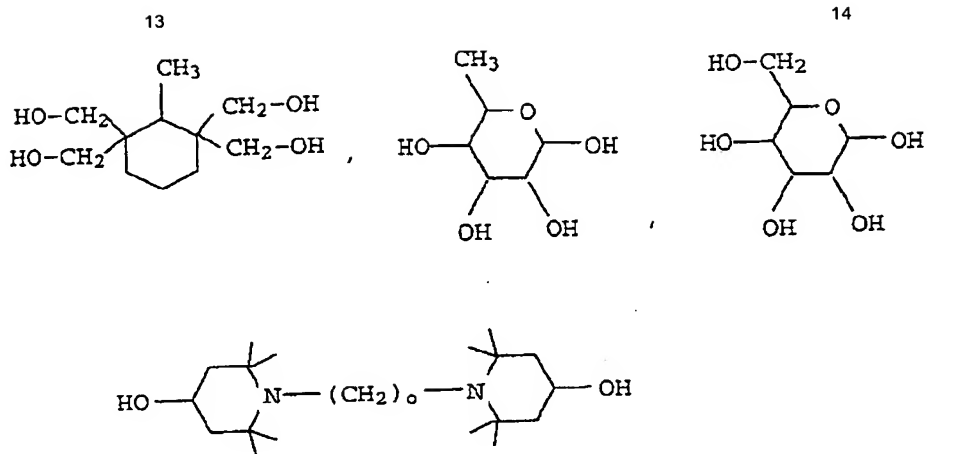
【0046】

【化10】



【0047】

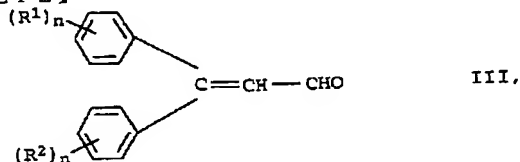
40 【化11】



【0048】〔式中、 $o$ は2～8、有利には2～6の値を表し、しかし殊に有利には2を表す〕  
式Iの新規の化合物の製造は、式III

【0049】

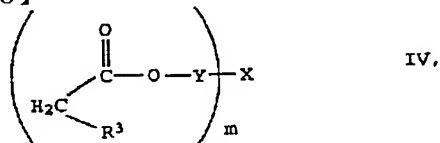
【化12】



【0050】〔式中、 $R^1$ 、 $R^2$  および  $n$  は上記のものを表す〕のアルデヒド  $m$  モルと、オリゴマー状、場合により置換されている式IV

【0051】

【化13】



【0052】〔式中、 $R^3$ 、 $X$ 、 $Y$  および  $m$  は上記のものを表す〕の酢酸エステルとのクネベナーゲル縮合により行なう。

【0053】反応は、例えば芳香族溶剤、例えばトルエンまたはキシレン中で実施できる（例えば *Organikum*, 1976年版、572ページ参照）。しかし有利には、極性有機溶剤、例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、 $N$ -メチルピロリドン、オルトギ酸トリアルキルまたはアルコール、例えば  $n$ -プロパノール、 $n$ -ブタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、シクロヘキサノールまたは類似の化合物を用いる。使用する出発化合物がすでに液体混合物を形成している場合には、追加の溶剤は用いなくてもよい。反応温度は、有利には20～180℃、殊に有利には40～150℃である。圧力は、有利には常圧である。使用する化合物IVの反応性に従って、触媒ならびに触媒混合物の使用が有利である。触媒として、例えば酢酸アンモニウム、ピペリジンおよび $\beta$ -アラニンおよびこれらの酢酸

塩の使用が好適である。

【0054】反応のための触媒として、著しく長い反応時間の場合には、追加してルイス酸、例えば  $AlCl_3$ 、 $ZrCl_4$ 、 $TiCl_4$ 、またはなかでも  $ZnCl_2$  をこのための慣用の量で使用できる。

【0055】置換された酢酸エステルIVは、例えばシアノ酢酸またはそのエステルと、対応するポリオールX(OH) $_m$  との、触媒、例えばホウ酸、 $Na_2CO_3$  または  $K_2CO_3$  またはオルトチタン酸テトラブチルの存在下で、有利にはトルエンまたはキシレン中での反応により製造できる。

【0056】式Iの本発明による化合物は、原理的にはその種々の幾何異性体、すなわち  $Z, Z; Z, E; E, Z$  および/または  $E, E$  配置ジエン系として存在できる。化粧品遮光剤として有利にはすべての  $-E-$  およびすべての  $-Z-$  異性体、特に優れているのはすべての  $-E-$  異性体である。

【0057】本発明の対象は、さらに、化粧品および薬剤調剤の全量に対して0.1～10質量%、有利には1～7質量%の1種またはそれ以上の式Iの化合物を、自体が化粧品および薬剤調剤のための公知のUV-A領域およびUV-B領域内で吸収性の化合物と一緒に遮光剤として含む化粧品および薬剤調剤であり、その際、式Iの化合物は、通常、UV-B-吸収性の化合物よりの少ない量で使用される。

【0058】遮光剤を含む化粧品および薬剤調剤は、通常、少なくとも1相の油相を含む担体を基として含む。しかし、調剤を単独で、水ベースで、親水性置換基を有する化合物を用いて可能である。これらに応じて、油性、水中油型エマルジョンおよび油中水型エマルジョン、クリームおよびペースト、唇保護用リップスティック材料または無油性ゲルが該当する。

【0059】このような日光遮断調剤は、これらに応じて、液状、ペースト状または固体の形、例えば油中水型クリーム、水中油型クリームおよび水中油型ローション、エアゾル発泡クリーム、ゲル、油、脂性ペンシル、パウダー、スプレーまたはアルコール-水性ローションとして提供できる。



【0060】化粧品中の慣用の油成分は、例えばパラフィン油、ステアリン酸グリセリン、ミリスチン酸イソプロピル、アジピン酸ジイソプロピル、2-エチルヘキサン酸セチルステアリルエステル、水素化ポリブテン、ワセリン、カプリル酸／カプリン酸トリグリセリド、ミクロクリスタリンワックス、ラノリンおよびステアリン酸である。

【0061】添加物とみなすことができる慣用の化粧品助剤は、例えば共用乳化剤、油脂およびワックス、安定剤、粘度上昇剤、生物由来の有効物質、皮膜形成剤、香料、着色料、真珠光沢剤、保存剤、顔料、電解質（例えば硫酸マグネシウム）およびpH調整剤である。共用乳化剤として、有利には例えば公知のW/O型乳化剤およびさらにO/W型乳化剤、例えばポリグリセリンエステル、ソルビタンエステルまたは部分エステル化グリセリドが該当する。油脂の代表的な例は、グリセリドである；ワックスとして、なかでも蜜蝋、パラフィンワックスまたはマイクロワックスを場合により親水性ワックスと組み合わせて挙げられる。安定剤として、脂肪酸の金属塩、例えばステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸アルミニウムおよび／またはステアリン酸亜鉛が使用できる。好適な粘度上昇剤は、例えば架橋したポリアクリル酸およびその誘導体、多糖類、殊にはキサンタンガム、グアル、カンテン、アルギナートおよびチロース(Tylosen)、カルボキシメチルセルロースおよびヒドロキシエチルセルロース、さらに脂肪アルコール、モノグリセリドおよび脂肪酸、ポリアクリレート、ポリビニルアルコールおよびポリビニルピロリドンである。生物由来の有効物質としては、例えば植物抽出液、卵白加水分解物および複合ビタミンを考える。慣用の皮膜形成剤は、例えばヒドロコロイド、例えばキトサン、微結晶性キトサンまたは四級化キトサン、ポリビニルピロリドン、ビニルピロリドン-酢酸ビニル共重合体、アクリル酸系列のポリマー、四級化セルロース誘導体および同様の化合物である。保存剤として、例えばホルムアルデヒド溶

液、p-ヒドロキシ安息香酸またはソルビン酸が好適である。真珠光沢剤として、例えばグリコールジステアリン酸エステル、例えばエチレングリコールジステアレート、さらには脂肪酸および脂肪酸モノグリコールエステルが該当する。着色料として、例えば化粧品用途に好適でかつ許可されている物質が使用され、例えば出版物、ドイツ学術振興協会着色料委員会の「化粧品用着色料」(Verlag Chemie, Weinheim発行、1984)中に集約されている。これらの着色料は、通常、全混合物に対して濃度0.001~0.1質量%で使用される。

【0062】助剤および添加物質の全量は、1~80、有利には6~40質量%であることができ、かつ非水性部分（「活性物質」）は、薬剤に対して20~80、有利には30~70質量%である。薬剤の製造は、自体公知の方法、すなわち例えば熱間乳化、冷間乳化、熱-熱/冷間乳化ならびにPIT乳化により行なうことができる。これは、純粋に機械的な方法であり、化学反応は起きない。

【0063】最後に、別の自体公知のUV領域で吸収性の物質も、これらが本発明により使用するUV-フィルターから成る組合せの全体システムにおいて安定である限り、一緒に使用できる。

【0064】ヒト表皮の保護に役立つ化粧品および薬剤調剤中の遮光剤の大部分は、UV-B領域のUV光、すなわち280~320nmの範囲内を吸収する化合物から成る。例えば、本発明により使用するUV-A吸収剤の割合は、UV-BおよびUV-A吸収性物質の全量に対して10~90質量%、有利には20~50質量%である。

【0065】本発明により使用する式Iの化合物と組み合わせて使用するUV-フィルター物質として、任意のUV-A-フィルター物質およびUV-B-フィルター物質が該当する。その例は下記である。

【0066】

【表1】

番号	物質	CAS 番号 (= 酸)
1	4-アミノ安息香酸	150-13-0
2	3-(4'-トリメチルアンモニウム)-ベンジリデンポリナニ-2-オン-メチルスルファート	52793-97-2
3	3,3,5-トリメチル-シクロヘキシル-サリチレート (ホモサラツム (Homosalatum))	118-56-9
4	2-ヒドロキシ-4-メトキシ-ベンゾフェノン (オキシベンゾヌム (Oxybenzonum))	131-57-7
5	2-フェニルベンゾイミダゾール-5-スルホン酸およびそのカリウム塩、ナトリウム塩およびトリエタノールアミン塩	27503-81-7
6	3,3'-(1,4-フェニレンジメチン)-ビス(7,7-ジメチル-2-オキソシクロ[2.2.1]ヘプタン-1-メタンスルホン酸)およびその塩	90457-82-2
7	4-ビス(ポリエトキシ)アミノ-安息香酸ポリエトキシエチルエステル	113010-52-9
8	4-ジメチルアミノ-安息香酸-2-エチルヘキシルエステル	21245-02-3

【0067】

【表2】

番号	物質	CAS 番号 (= 酸)
9	サリチル酸-2-エチルヘキシルエステル	118-60-5
10	4-メトキシ-桂皮酸-2-イソアミルエステル	71617-10-2
11	4-メトキシ-桂皮酸-2-エチルヘキシルエステル	5466-77-3
12	2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン (スリソベンゾナム (Sulisobenzonum)) およびそのナトリウム塩	4065-45-6
13	3-(4'-メチル) ベンジリデン-ボルナン-2-オン	36861-47-9
14	3-ベンジリデンボルナン-2-オン	16087-24-8
15	1-(4'-イソプロピルフェニル)-3-フェニルプロパン-1,3-ジオン	63260-25-9
16	サリチル酸-4-イソプロピルベンジル	94134-93-7
17	2,4,6-トリアニン (o-カルボ-2'-エチルヘキシル-1'-オキシ)-1,3,5-トリアジン	88122-99-0
18	3-イミダゾール-4-イル-アクリル酸およびそのエチルエステル	104-98-3
19	2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリル酸エチルエステル	5232-99-5
20	2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリル酸-2'-エチルヘキシルエステル	6197-30-4
21	o-アミノ安息香酸メンチル または: 2-アミノ安息香酸-5-メチル-2-(1-メチルエチル)	134-09-8
22	p-アミノ安息香酸-グリセリル または: 4-アミノ安息香酸-1-グリセリル-エステル	136-44-7
23	2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン (ジオキシベンゾン (Dioxybenzone))	131-53-3
24	2-ヒドロキシ-4-メトキシ-4-メチルベンゾフェノン (メキシノン (Mexonon))	1641-17-4
25	サリチル酸トリエタノールアミン	2174-16-5
26	ジメトキシフェニルグリオキサール酸または: 3,4-ジメトキシフェニルグリオキサール酸ナトリウム	4732-70-1
27	3-(4'-スルホ) ベンジリデン-ボルナン-2-オンおよびその塩	56039-58-8
28	4-t-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタン	70356-09-1
29	2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン	131-55-5
30	ジメチコン-ジエチルベンザールマロナート	207574-74-1
31	ビス [2-ヒドロキシ-5-t-オクチル-3-(ベンゾトリアゾール-2-イル) フェニル] メタン (ビスオクチルトリアゾン (Bisocetyltriazon))	103597-45-1
32	1H-ベンゾイミダゾール-4,6-ジスルホン酸、2,2'-(1,4-フェニレン) ビス-, ニナトリウム塩 (ベンゾイミダザラート (Benzimidazylat))	180898-37-7
33	フェノール、2,2'-(6-(4-メトキシフェニル)-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル) ビス [5-(2-エチルヘキシル) オキシ] (アニソ・トリアジン (Aniso Triazin))	187393-00-6

【0068】最後には、微細化した顔料、例えば二酸化チタンおよび酸化亜鉛も挙げられる。

【0069】ヒトの毛髪をUV-放射から保護するために、式Iの本発明による遮光剤をシャンプー、ローション、ゲル、ヘアスプレー、エロゾル発泡クリームまたはエマルジョン内に、濃度0.1～10質量%、有利には1～7質量%で混入することができる。その際、それぞれの配合は、なかでも洗浄、着色ならびに毛髪の理容

【0070】本発明により使用する化合物は、通常、UV-A-放射領域において、鋭いバンド構造を有する殊に高い吸収能力が特徴である。さらにこれらは、化粧品用の油類によく溶け、かつ容易に化粧品の配合内に混入できる。化合物Iを用いて製造したエマルジョンは、殊にその高い安定性、化合物I自体の高い対光安定性が特徴であり、かつIを用いて製造した調剤は、その快い皮膚の感覚が特徴である。

【0071】式Iの本発明による化合物のUV-フィル

ター作用は、化粧品および薬剤調剤配合物中の有効物質および助剤の安定化にも十分利用できる。

【0072】本発明による化合物は、また有機材料の光、酸素および熱の作用に対する安定化にも優れて好適である。

【0073】本発明による化合物Iにより安定化できる合成樹脂として、例えば下記が挙げられる。

【0074】モノオレフィンおよびジオレフィンのポリマー、例えば低密度ポリエチレンまたは高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、線状ポリブテン-1、ポリイソブレン、ポリブタジエンならびにモノオレフィンまたはジオレフィンの共重合体または上記のポリマーの混合物；モノオレフィンまたはジオレフィンと他のビニルモノマーとの共重合体、例えばエチレン-アルキルアクリレート-コポリマー、エチレン-アルキルメタクリレート-コポリマー、エチレン-酢酸ビニル-コポリマーまたはエチレン-アクリル酸-コポリマー；ポリスチレンならびにスチレンまたは $\alpha$ -メチルスチレンとジエンお

よび／またはアクリル誘導体とのコポリマー、例えばスチレン-ブタジエン、スチレン-アクリロニトリル (SAN)、スチレン-エチルメタクリレート、スチレン-ブタジエン-エチルアクリレート、スチレン-アクリロニトリル-メタクリレート、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン (ABS) またはメチルメタクリレート-ブタジエン-スチレン (MBS)；ハロゲン含有ポリマー、例えばポリ塩化ビニル、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデンならびにこれらのコポリマー。

【0075】 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和酸およびその誘導体から誘導されるポリマー、例えばポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリアクリルアミドおよびポリアクリロニトリル；不飽和アルコールおよびアミンから、ならびにこれらのアクリル誘導体またはアセタールから誘導されるポリマー、例えばポリビニルアルコールおよびポリ酢酸ビニル；ポリウレタン、ポリアミド、ポリ尿素、ポリフェニレンエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリオキシメチレン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンおよびポリエーテルケトン。

【0076】さらに、本発明による化合物 I を用いて、上塗り塗料、例えば工業塗装を安定化できる。そのなかで、焼き付け塗装、さらにその中で車体塗装、有利には 2 層塗装が殊に優れている。

【0077】本発明による化合物 I は、固体または溶解した形で塗料に加えることができる。塗料系中へのその優れた溶解性が、その際に殊に有利である。

【0078】有利には、本発明による化合物 I は、ポリオレフィン、殊にはポリエチレン、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリエステル、ポリスチレン、ABS およびポリウレタンの安定化に使用される。殊には、上記の合成樹脂から成るシートも安定化できる。

【0079】これらの使用分野に対して、化合物は、合成樹脂の量に対して濃度 0.01～5 質量% で使用され、有利には濃度 0.02～2 質量% である。他の安定剤、例えば抗酸化剤、金属不活性化剤またはその他の遮光剤ならびに帯電防止性または防炎性薬剤と組み合わせるとしばしば有利である。殊に重要な共用安定化剤は、例えば立体障害フノールならびにホスファイト、ホスホナイト、アミンおよび硫黄化合物である。

【0080】好適な共用安定化剤は、例えば下記が該当する：フェノール系抗酸化剤、例えば 2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、*n*-オクタデシル- $\beta$ -(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェノール)-プロピオナート、1, 3-トリス-(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)-ブタン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-ベンゼン、1, 3, 5-トリス-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌラート、1, 3, 5-トリス- $\beta$ -(3, 5-ジ-*t*-ブ

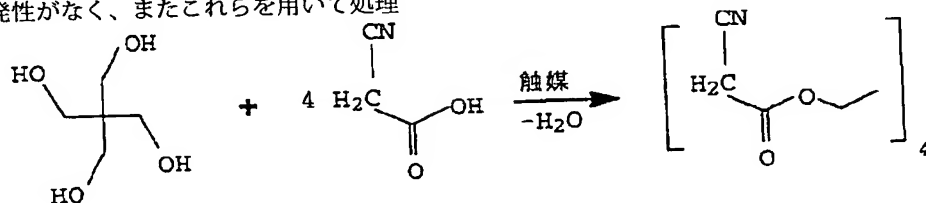
チル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオニル-エチル]-イソシアヌラート、1, 3, 5-トリス-(2, 6-ジ-メチル-3-ヒドロキシ-4-*t*-ブチルベンジル)-イソシアヌラートおよびペンタエリトリール-テトラキス- $\beta$ -(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ)-プロピオナート、リン含有抗酸化剤、例えばトリス-(*n*-ニルフェニル)-ホスファイト、ジステアリルペンタエリトリールホスファイト、トリス-(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)-ホスファイト、トリス-(2-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)-ホスファイト、ビス-(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)-ペンタエリトリールホスファイトおよびテトラキス-(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレンジホスファイト、硫黄含有抗酸化剤、例えばジラウリルチオジプロピオナート、ジミリスチルチオジプロピオナート、ジステアリルチオジプロピオナート、ペンタエリトリールテトラキス-( $\beta$ -ラウリルチオプロピオナート)、およびペンタエリトリールテトラキス-( $\beta$ -ヘキシルチオプロピオナート)、立体障害アミン、例えばビス-(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジル)-セバカート、ビス-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジル)-セバカート、ビス-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジル)-エステル、*N*, *N'*-ビス(ホルミル)-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-1, 6-ヘキサンジアミン、1-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジンとコハク酸との縮合生成物、*N*, *N'*-(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジル)-ヘキサメチレンジアミンと 4-*t*-オクチルアミノ-2, 6-ジクロロ-1, 3, 5-*s*-トリアジンとの縮合生成物、ポリ-[3-(*Ei*コシル/テトラコシル)-1-(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)-ピロリジン-2, 5-ジオン]、トリス-(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジル)-ニトリロトリアセタート、テトラキス-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸、1, 1'-(1, 2-エタンジール)-ビス-(3, 3, 5, 5-テトラメチルピペラジノン)、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンとテトラメチロールアセチレン-ジ尿素との縮合生成物、ならびに 2-(2'-ヒドロキシフェニル)-ベンゾトリアゾール、2-ヒドロキシベンゾフェノン、ヒドロキシ安息香酸のアリールエステル、 $\alpha$ -シアノ桂皮酸誘導体、ニッケル化合物または酸ジアニリド。

【0081】本発明による化合物 I、なかでも合成樹脂との混合のために、安定化剤またはその他の添加剤のポリマー中への混入のためのすべての公知の装置および方法が適用できる。

【0082】本発明によるオリゴマー状 4, 4-ジアリ

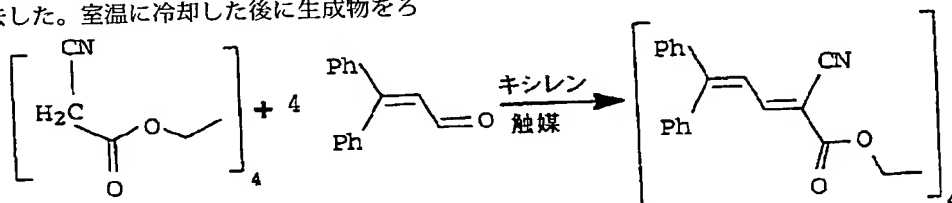
ールブタジエンカルボン酸エステルおよび 4, 4-ジアリールブタジエンカルボン酸アミドは、慣用の合成樹脂との良好な相容性、および慣用の塗料系内への良好な溶解性および優れた相容性が特徴である。これらは、通常固有色が全くないかまたはごくわずかに有するだけであり、慣用の合成樹脂加工温度および塗料加工温度では安定であり、かつ揮発性がなく、またこれらを用いて処理

a)



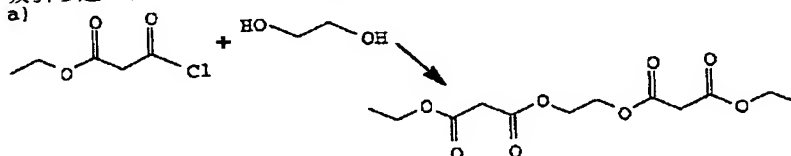
【0085】シアノ酢酸 0.1 モルをキシレン 200 ml 中のペンタエリトリール 0.025 モル内に懸濁した。パラトルエンスルホン酸 2 g を加え、還流冷却を行いながら沸騰するまで加熱し、その際生成する反応水は水分離機で除去した。室温に冷却した後生成物をろ

b)



【0087】1 a) からの化合物 0.05 モルをキシレン 150 ml 中の  $\beta$ -フェニル桂皮アルデヒド 0.2 モルを用いて懸濁した。ピペリジン 2 ml および水酢酸 2 ml の添加の後、還流冷却しながら沸騰するまで加熱した。反応は 6 時間後に終了した (DC (薄層クロマトグラフィー) ー監視)。吸着し、キシレン中から再結

a)



【0090】エチレングリコール 0.0475 モルおよびトリエチルアミン 0.1 モルをトルエン 100 ml 中に溶かし、溶液を 15~20℃において注意してマロン酸クロロドモノエチルエステル 0.1 モルと混合させ、2 時間、室温でさらに攪拌した。水 200 ml を加え、相分離した。有機相を水 150 ml を用いて 2 回、

した材料の長期の保護作用がある。しかしなかでも、これらは合成樹脂内での移行性を实际的に示さない。

【0083】

【実施例】例 1

【0084】

【化 14】

過分離し、水を用いて 2 回洗浄し、50℃、真空 (200 ミリバール) 中で乾燥した。収率：理論値の 80%。

【0086】

【化 15】

晶した。

【0088】収率：理論値の 70%

 $\lambda_{\max}$  : 352;  $E^{1\%}_{1\text{cm}}$  : 810

例 2

【0089】

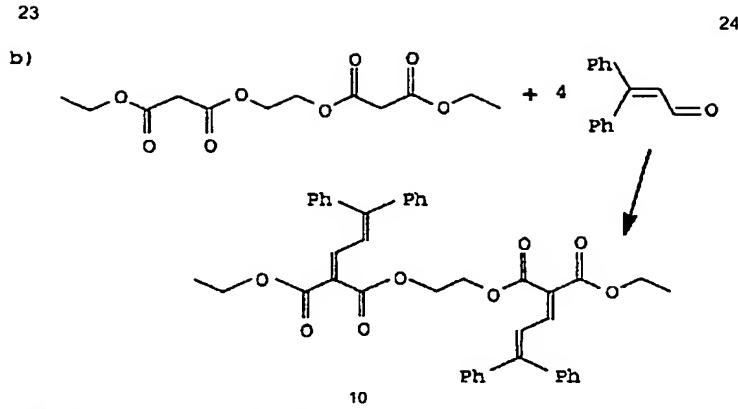
【化 16】

飽和  $\text{NaHCO}_3$  溶液を用いて 1 回洗浄した。 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  上で乾燥した後、濃縮し、淡黄色の油状物を得た。

【0091】収率：理論値の 58%。

【0092】

【化 17】



【0093】2a)からの化合物0.025モルおよびβ-フェニル桂皮アルデヒド0.05ルをエタノール100ml中に溶かし、ピペリジン2mlおよび氷酢酸2mlと混合させた。5時間、還流冷却しながら沸騰するまで加熱し、水を加え、分離した油状物を分離した。水相を塩化メチレンを用いて抽出し、一緒にした有機層をNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>上で乾燥し、濃縮した。

【0094】収率：理論値の60%、黄色の粘度が高い油状物。

【0095】λ<sub>max</sub> : 336 ; E<sub>1</sub> : 800

#### 例4

(化粧品調剤)

日焼け止めクリーム (SPF20)

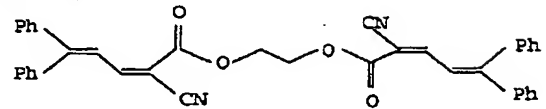
水	
メトキシ桂皮酸オクチル	
二酸化チタン	
PEG-7-水素化ヒマシ油	
実施例1の化合物	
鉱油	
酸化亜鉛	
パルミチン酸イソプロピル	
イミダゾリジニル尿素	
ホホバ油	
PEG45/ドデシルグリコールコポリマー	
4-メチルベンジリデンショウノウ	
ステアリン酸マグネシウム	
酢酸トコフェロール	
メチルパラベン	
EDTA二ナトリウム	
プロピルパラベン	

#### 例3

実施例1の記載と同様にして式

【0096】

【化18】



【0097】λ<sub>max</sub> : 354 ; E<sub>1</sub> : 850  
の化合物を製造した。

#### 含有量 (質量%)

100とする
8.00
8.00
6.00
5.00
6.00
5.00
5.00
5.00
3.00
2.00
1.00
0.60
0.50
0.25
0.20
0.15

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード (参考)

C 0 9 K 3/00

1 0 4

C 0 9 K 3/00

1 0 4 Z

(72)発明者 トーマス ヴュンシュ  
ドイツ連邦共和国 シュパイヤー ザンク  
ト クラーラ クロスターヴェーク 6

(72)発明者 ホルスト ヴェステンフェルダー  
ドイツ連邦共和国 ノイシュタット ミュ  
ラー トウルガウーヴェーク 6